

PREPARATION OF NAPHTHA

Publication number: JP5214350

Publication date: 1993-08-24

Inventor: KARORASU MARIA UAN BAREGOI; YAKOBASU TEODORASU DAAMEN; JIYANNPIEERU GIRUSON; AAN HENDERIKU KURAJINGA; ARENDÖ HOEKU

Applicant: SHELL INT RESEARCH

Classification:

- International: *B01J23/42; B01J23/40; C07B61/00; C10G35/06; C10G47/14; C10G47/18; C10G50/00; C10G69/02; B01J23/42; B01J23/40; C07B61/00; C10G35/00; C10G47/00; C10G50/00; C10G69/00; (IPC1-7): B01J23/42; C07B61/00; C10G35/06; C10G47/14; C10G47/18*

- European: B01J23/40; C10G47/14; C10G69/02

Application number: JP19920266822 19920910

Priority number(s): GB19910019504 19910912

Also published as:

EP0532118 (A1)

EP0532118 (B1)

CA2077935 (C)

AU653857B (B2)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP5214350

Abstract of corresponding document: **EP0532118**

Naphtha is prepared from a hydrocarbon feed obtained by a Fischer-Tropsch synthesis and comprising a fraction having a boiling point above the boiling point range of the naphtha, by a process which comprises contacting the said hydrocarbon feed at elevated temperature and pressure in the presence of hydrogen with a catalyst comprising platinum supported on a silica-alumina carrier prepared from an amorphous silica-alumina starting material having a pore volume of below 1.0 ml/g.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214350

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl.⁵
 C 10 G 47/18
 B 01 J 23/42
 C 10 G 35/06
 47/14
 // C 07 B 61/00 3 0 0

識別記号
 行内整理番号
 2115-4H
 M 8017-4G
 6958-4H
 2115-4H

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平4-266822
 (22)出願日 平成4年(1992)9月10日
 (31)優先権主張番号 9119504.0
 (32)優先日 1991年9月12日
 (33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 390023685
 シエル・インターナショネイル・リサー
 チ・マーチヤツビイ・ベー・ウイ
 SHELL INTERNATIONAL
 E RESEARCH MAATSCHA
 PPPIJ BESLOTEN VENNO
 OTSHAP
 オランダ国 2596 エイチ・アール、ハ一
 グ、カレル・ウアン・ビラントラーン 30
 (72)発明者 カロラス・マリア・ウアン・パレゴイ
 オランダ国 1031 シー・エム アムステ
 ルダム、バトホイスウエヒ 3
 (74)代理人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナフサの製造方法

(57)【要約】

【構成】 フィッシャー・トロプシュ合成によって得られ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなる炭化水素装入原料を、1.0よりも小さい細孔容積を有する非晶質のシリカーアルミナ出来材料から製造されたシリカーアルミナ担体上に支持された白金からなる触媒と、水素の存在下に昇温昇圧下で接触させることを特徴とする方法によって、前記炭化水素装入原料からナフサが製造される。

【効果】 フィッシャー・トロプシュ合成の高沸点生成物から高い選択率、したがって高い收率でナフサを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィッシャー・トロブッシュ合成によって得られ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなる炭化水素装入原料からナフサを製造する方法において、前記炭化水素装入原料を、1. 0よりも小さい繊孔容積を有する非品質のシリカーアルミナ出発材料から製造されたシリカーアルミナ担体上に支持された白金からなる触媒と、水素の存在下に昇温昇圧下で接触させることを特徴とする前記製造方法。

【請求項 2】 非品質シリカーアルミナの細孔容積が0. 5 m¹/g よりも大きいこと、好ましくは0. 5ないし0. 9 m¹/g、より好ましくは0. 6ないし0. 85 m¹/g の範囲にあることを特徴とする請求項 1 の方法。

【請求項 3】 非品質シリカーアルミナが5ないし30重量%、好ましくは10ないし20重量%、より好ましくは12ないし15重量%の範囲の量でアルミナを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかの方法。

【請求項 4】 担体が結合剤、好ましくはシリカ、アルミナ、粘土、チタニア、マグネシア、ジルコニアおよびそれらの混合物から選ばれる結合剤、より好ましくはアルミナを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 の方法。

【請求項 5】 結合剤が担体全体の重量を基にして、5ないし50重量%、好ましくは15ないし30重量%の範囲の量で存在することを特徴とする請求項 4 の方法。

【請求項 6】 触媒が担体全体の重量を基にして、0. 05ないし5. 0重量%、好ましくは0. 1ないし2. 0重量%、より好ましくは0. 2ないし1. 0重量%の範囲の量で白金を含むことを特徴とする請求項 1 ないし5 のいずれか 1 の方法。

【請求項 7】 白金が含浸法、より好ましくは細孔容積含浸法によって担体上に沈着されたことを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 の方法。

【請求項 8】 含浸法、酸性条件の下に液体の存在下で担体を白金塩と接触させることからなる方法によって遂行されたことを特徴とする請求項 7 の方法。

【請求項 9】 4. 0以下、好ましくは3. 0以下のpHで担体を白金塩と接触させることを特徴とする請求項 8 の方法。

【請求項 10】 モノカルボン酸、ジカルボン酸、塗酸、硫酸および硝酸から選ばれる酸、好ましくは硝酸の存在下で担体を白金塩と接触させたことを特徴とする請求項 8 または 9 のいずれかの方法。

【請求項 11】 白金塩が酸白金塩、好ましくはヘキサクロロ白金酸、テトラシアノ白金酸、ヘキサヒドロキシ白金酸、白金モノヒドロキシン塩素酸および白金 (III) 硫酸から選ばれる酸白金塩、より好ましくはクロロ白金酸であることを特徴とする請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 の方法。

【請求項 12】 炭化水素装入原料を175ないし400℃、好ましくは250ないし375℃の範囲の温度で触媒と接触させることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 つの方法。

【請求項 13】 炭化水素装入原料を10ないし250パール、好ましくは25ないし150パールの範囲の圧力で触媒と接触させることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 つの方法。

【請求項 14】 水蒸分压が10ないし250パール、好ましくは25ないし150パールの範囲にあることを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 つの方法。

【請求項 15】 炭化水素装入原料を0. 1ないし5kg/リットル/h_r、好ましくは0. 25ないし2kg/g/リットル/h_r の範囲の空間速度で供給することを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 つの方法。

【請求項 16】 炭化水素装入原料が、周期律表の第VI族元素から選ばれる金属、好ましくは鉄族元素から選ばれる金属、より好ましくはコバルトを含む触媒を使用するフィッシャー・トロブッシュ合成の生成物であることを特徴とする請求項 1 ないし 15 のいずれか 1 つの方法。

【請求項 17】 炭化水素装入原料が、周期律表の第IVB族元素、好ましくはジルコニウムまたはチタン、特にジルコニウムを促進剤として含む触媒を使用するフィッシャー・トロブッシュ合成の生成物であることを特徴とする請求項 1 ないし 16 のいずれか 1 つの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなり、そしてフィッシャー・トロブッシュ合成の生成物である炭化水素装入原料から、ナフサを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一酸化炭素と水素からなる気体混合物を昇温昇圧下で適当な触媒と接触させることによって、この混合物から炭化水素を製造する方法は周知の方法であって、当該技術においてはフィッシャー・トロブッシュ法と呼ばれている。最近、フィッシャー・トロブッシュ法によって一酸化炭素と水素との混合物から高沸点範囲の炭化水素を製造する第一の段階と、このように製造された炭化水素に、所望の中間留分を生成する水素転化方法を施す第二の段階との2つの段階となる。中間留分燃料の製造方法に多くの注目が払われている。しかしながら、中間留分燃料の他に、ナフサはフィッシャー・トロブッシュ合成の炭化水素生成物の水素転化によって得られる貴重な生成物を意味している。

【0003】 本発明の目的のために、ここで用いられている「ナフサ」という用語は原油の通常の常圧蒸留中に得られるナフサ留分の沸点または沸点範囲に実質的に相当する沸点または沸点範囲を有する炭化水素または炭化

水素混合物を意味するものと解されるべきである。したがって、ナフサは原油の通常の常圧蒸留中に得られる灯油留分および軽油留分の沸点または沸点範囲に実質的に相当する沸点または沸点範囲を有する炭化水素または炭化水素混合物を意味するものとして使用される用語で表される中間留分とは区別されなければならない。典型的な蒸留においては次の留分、すなわち30ないし220℃の範囲で沸騰する1種または2種以上のナフサ（時々ガソリンと呼ばれる）留分、140ないし300℃の範囲で沸騰する1種または2種以上の灯油留分および18ないし370℃の範囲で沸騰する1種または2種以上の軽油留分が原油から連続的に回収される。

【0004】英国特許出願公開公報第20777289号（GB-A-20777289）および欧州特許出願公開公報第01272202号および第01447873号（EP-A-01272202およびEP-A-01447873）にはそれぞれ、一酰化炭素と水素との混合物を第一段階でフィッシャー・トロブッシュ法により高沸点範囲の炭化水素に転化し、ついでこの炭化水素に接触水素転化を施すという方法が開示されている。上記の各文献において、水素転化段階の所望の生成物は中間留分である。上記特許出願の明細書にはプロセスの水素転化段階に使用できる一連の触媒組成物が開示されていて、それぞれの場合適当な担体上に第VIII族金属を触媒活性成分として含む触媒が選択されている。白金を含む触媒が特に好ましいものとして選択される。好適な担体はGB-A-20777289に元素の周期律表の第II族、第III族およびIV族中の元素の非晶質酸化物、例えばシリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニアばかりではなく、シリカーアルミナ、シリカーマグネシアおよびシリカージルコニアを包含するそれらの混合物、並びにモルデナイトおよびホウジヤナイトのようなオライトイ材料であると記載されている。アルミナおよびシリカーアルミナは好ましい担体材料であると言われている。

【0005】GB-A-20777289、EP-A-01272202およびEP-A-01447873のすべての明細書は、14.6重量%のアルミナと85.4重量%のシリカからなる担体100重量部に付き0.82重量部の白金を含む白金/シリカーアルミナ触媒を、中間留分製造の水素転化段階で使用することを殊に例示している。フィッシャー・トロブッシュ合成の高沸点範囲生成物から高收率でナフサを製造することを望む方法においては、ナフサへの高い選択性と組み合された高水準の固有水素転化活性を発揮する水素転化触媒が必要である。様々な炭化水素製品の水素転化に適用するための白金/シリカーアルミナ触媒およびその製造方法は当該技術において公知である。

【0006】例えば、英國特許第1451617号明細書（GB1451617）には、芳香族含有量の少ない炭化水素混合物を、13ないし15重量%のアルミナを

含有し、そしてその残りがシリカである担体上に第VIII族から選ばれる1種または2種以上の貴金属を含む触媒と昇温昇压下で接触させる、薬効のある油の製造方法が開示されている。GB1451617に示すに例示されている触媒はシリカーアルミナ担体上に支持された触媒活性金属としてニッケル、モリブデン、タングステンおよび/または白金を含んでいる。特定の白金基触媒は1.1ないし5.18m²/gにわたる表面積と0.34ないし0.87m²/gに及ぶ細孔容積を有するシリカーアルミナ担体上に支持された白金を含んでいる。

【0007】

【課題を解決するための手段】GB1451617に記載され、そして例示された白金/シリカーアルミナ触媒はフィッシャー・トロブッシュ合成によって製造された高沸点範囲の炭化水素からナフサを製造する場合に活性であることが、ここに発見された。しかしながら、最も驚くべきことは、1.0ml/gよりも小さい細孔容積を有する非晶質の出発材料から製造されたシリカーアルミナ担体を含む触媒はそれよりも大きい細孔容積を有する出発材料から製造された担体を含む触媒よりもナフサへのかなり高い選択性を示すことがわかった。したがって、本発明はフィッシャー・トロブッシュ合成によって得られ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有する留分からなる炭化水素装入原料からナフサを製造する方法において、前記炭化水素装入原料を、1.0よりも小さい細孔容積を有する非晶質のシリカーアルミナ出発材料から製造されたシリカーアルミナ担体上に支持された白金からなる触媒と、水素の存在下に昇温昇压下で接触させることを特徴とする前記製造方法を提供するものである。

【0008】本発明方法において使用される触媒のための担体は非晶質のシリカーアルミナ出発材料から製造される。“非晶質”という用語は、或程度の不十分な秩序が存在していてもよいが、担体材料中にX線回折によつて定義される結晶構造が欠けていることを示している。別法として、GB1451617に記載されているように、シリカーアルミナはアルミナまたはシリカヒドログルを沈殿させてから乾燥させ、そしてその結果生じた材料を力焼することによって製造できる。触媒はいずれかの適当なシリカーアルミナを含むことができる。シリカーアルミナは好ましくは5ないし30重量%、より好ましくは10ないし20重量%、殊に12ないし15重量%の範囲の量でアルミナを含有する。担体の製造において使用される非晶質のシリカーアルミナ出発材料の細孔容積は1.0ml/g未満である。本明細書のために、本発明方法において使用される触媒について示されたすべての細孔容積は、別に明記されていなければ、屡々初期潤滑度法（incipient wetness method）と呼ばれる、材料の細孔中への水の吸込みを伴う方法によって測定される細孔容積を意味して

おり、そして一般に細孔容積 (H_2O) と示される。

【0009】触媒材料または触媒担体材料の細孔容積 (H_2O) の典型的な測定手順は、約 500°C の温度で材料を乾燥させ；乾燥した材料の重量を測定し；この材料を約 15 分間の間水中に浸漬し；材料から水を除去し；遠心分離によって材料の表面上の水を除去し；そしてその結果得られた材料の重量を測定することからなる。この材料の細孔容積は乾燥した材料の重量と、上記の結果得られた材料の重量との差に基づいて測定される。非晶質シリカーアルミナの細孔容積は好ましくは 0.5 m¹/g よりも大きく、より好ましくは 0.5 ないし 0.9 m¹/g、殊に 0.6 ないし 0.85 m¹/g の範囲にある。シリカーアルミナに加えて、担体はまた 1 種または 2 種以上の結合剤材料を含んでいてもよい。好適な結合剤材料は無機酸化物を包含している。非晶質および結晶質の両方の結合剤を適用することができる。結合剤材料の例はシリカ、アルミナ、粘土、マグネシア、チタニアおよびこれらの混合物を包含している。シリカおよびアルミナが好ましい結合剤であって、とりわけアルミナが好ましい。結合剤は、触媒中に組み入れられる場合、担体の重量全量を基にして好ましくは 5 ないし 10 重量%。より好ましくは 1.5 ないし 3.0 重量% の量で存在する。担体は当該技術に精通した者に知られている方法により非晶質のシリカーアルミナから製造することができる。担体の好ましい製造方法は非晶質のシリカーアルミナと適当な液体との混合物を磨碎混合し、この混合物を押出成形し、そしてその結果生じた押出物を乾燥することからなる。

【0010】押出成形されるべき混合物は好ましくは 2 ないし 6.0 重量% の範囲の固形分を持つべきである。混合物中に含有させるための液体は当該技術で知られている適当な液体のいずれであってもよい。好適な液体の例は水；メタノール、エタノールおよびプロパノールのようなアルコール；アセトンのようなケトン；プロパンアルののようなアルdehyd、およびトルエンのような芳香族液体を包含している。最も好都合で、好ましい液体は水である。丈夫な押出物を得るために、混合物は好ましくはしゃく解剤を含んでいる。好適なしゃく解剤は酸化合物、例えば、ブリカ水素、臭化水素および塩化水素の水溶液、硝酸、亜硝酸および過塩素酸のような無機酸である。好ましくは、しゃく解剤は有機酸、例えばモノカルボン酸またはジカルボン酸である。好ましい有機酸は酢酸、プロピオン酸およびブタン酸を包含している。酢酸が最も好ましいしゃく解剤である。

【0011】混合物中に含有されるしゃく解剤の量は担体材料中に存在するアルミナを完全に解離するのに十分でなければならず、そしてこの量は混合物の pH によって容易に決めることができる。磨碎混合中、混合物の pH は好ましくは 1 ないし 6、より好ましくは 4 ないし 6 の範囲にあるべきである。混合物の流れ特性を改善す

るためには、押出の前に 1 種または 2 種以上の流れ改良剤 (flow improving agent) および/または押出助剤を混合物中に含有させるのが好ましい。混合物中に含有させるのに適した添加剤は脂肪アミン、第四アミノニウム化合物、脂肪族モノカルボン酸、エトキシ化アルキルアミン、ポリビニルピリジン、およびスルホキソニウム化合物、スルホニウム化合物、ホスホニウム化合物およびヨードニウム化合物、アルキル化芳香族化合物、非環式モノカルボン酸、脂肪酸、スルホン化芳香族化合物、アルコールサルフェート、エーテルアルコールサルフェート、硫酸化した油脂、燐酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリアクリルアミド、ポリオールおよびアセチレン系グリコールを包含している。好ましい薬剤はナルコ (Nalco) およびスーパーフロック (Superfloc) の商標の下に市販されている。

【0012】流れ改良剤/押出助剤は混合物全体の重量を基にして、混合物中に全体で好ましくは 1 ないし 2.0 重量%、より好ましくは 2 ないし 1.0 重量% の範囲の量で存在している。原則として、混合物の成分はどのような順序で混ぜ合せて、その混合物を磨碎混合してもよい。好ましくは、非晶質シリカーアルミナおよび結合剤が存在する場合には、それらを混ぜ合せて、その混合物を磨碎混合する。その後、液体および、もし存在せざるならば、しゃく解剤を加え、その結果生じた混合物をさらに磨碎混合する。最後に、含有させるべき流れ改良剤/押出助剤を加え、その結果生じた混合物を最後の期間磨碎混合する。

【0013】典型的には、混合物は 1.0 ないし 1.20 分間、好ましくは 1.5 ないし 9.0 分間磨碎混合する。磨碎混合プロセス中、エネルギーは磨碎混合装置によって混合物中に投入される。混合物中に投入されるエネルギーの割合は 0.05 ないし 5.0 Wh/min/kg、好ましくは 0.5 ないし 1.0 Wh/min/kg である。磨碎混合プロセスは広範囲の温度にわたって、好ましくは 1.5 ないし 5.0°C の温度にわたって遂行することができる。磨碎混合プロセス中に混合物に投入されるエネルギーの結果、混合物の温度はその磨碎混合中に上昇する。磨碎混合プロセスは好都合には周囲圧力において遂行される。市販の好適などの磨碎混合装置も使用できる。ひとたび磨碎混合プロセスが完了すると、その結果生成した混合物はその後押出される。押出成形は慣用の市販の押出機を用いて行うことができる。特に、適当なダイプレートのオリフィスを通して混合物を強制的に押出して所望の形状の押出物を生成するためにスクリュ型の押出機を使用することができる。押出の際に形成されるストランドは切断して所望の長さにすることができる。

【0014】押出物は当該技術において知られているい

ずれかの適当な形状、例えば円柱状、中空円筒状、マルチローブ状（多葉状、multi lobed）または捩れたマルチローブ状（twisted multi lobed）を有することができる。本発明の触媒粒子にとって最も好都合な形は円柱形である。典型的には、押出物は0.5ないし5mm、好ましくは1ないし3mmの公称（ノミナル）直径を有する。押出後、押出物は乾燥される。乾燥は昇温下で、好ましくは800°Cまでの温度、より好ましくは300°Cまでの温度で遂行することができる。乾燥時間は典型的には5時間まで、好ましくは30分ないし3時間である。好ましくは、押出物は乾燥後カ焼される。カ焼は昇温下、好ましくは1000°Cまでの温度、より好ましくは200°Cないし1000°C、最も好ましくは300°Cないし800°Cにおいて遂行される。押出物のカ焼は典型的には5時間までの時間、好ましくは30分ないし4時間遂行される。

【0015】本発明方法において使用される触媒は触媒活性成分として白金を含んでいる。白金は触媒中の担体材料の全重量を基にして好ましくは0.05ないし5.0重量%、より好ましくは0.1ないし2.0重量%、殊に0.2ないし1.0重量%の範囲の量で存在する。白金は当該技術で知られている方法のいずれかによつて、例えばイオン交換、競合的なイオン交換、共凝合（comulling）および含浸によって担体上に沈着させることができる。好ましい触媒は液体の存在下で担体を白金塩と接触させる含浸法によって白金が担体上に沈着された触媒である。本発明方法において使用するための液には好ましい触媒はシリカアルミニナ担体の含浸が酸性条件下で遂行される触媒である。好ましくはこの酸性条件はpHが4.0以下、より好ましくは3.0以下となるような条件である。最も好都合には、担体材料の含浸において、白金塩および液体はその塩が液体に溶解して担体が白金塩溶液と接触するように、選ばれる。含浸に使用するに適した液体は有機液体、例えばアルコールおよびエーテル、並びに無機液体、例えば水の両者である。水は最も好都合であって、殊に好ましい液体である。いずれの好適な白金塩も含浸手順において使用することができ、選択された液体に溶解する塩が好ましく選択される。好適な塩は有機および無機の両方の塩を包含している。好適な塩の例は二臭化白金、二塩化白金、三塩化白金、四塩化白金、ジクロロカルボニル二塩化白金（platinum dichloro carbonyl dichloride）、四弗化白金および硫酸白金である。

【0016】好ましい触媒は酸性白金塩の溶液、白金の供給源と必要な酸性条件を生ずるための供給源の両者を提供する白金塩を用いる含浸によって製造される触媒である。このような機能に好ましい酸塩はヘキサクロロ白金酸、テトラシアノ白金酸、ヘキサヒドロキシ白金酸、白金モノヒドロキシ塩素酸（platinum mon

ohydroxychloric acid）および白金（III）硫酸（platinum (III) sulphuric acid）である。ヘキサクロロ白金酸が殊に好ましい酸白金塩である。

【0017】担体の含浸において酸白金塩が使用されない場合、この含浸は付加的な酸の存在下で遂行される。より好ましくは、担体の含浸中に酸白金塩と付加的な酸の両方が存在する。含浸中に使用するに適した酸は有機酸および無機酸の両方、例えばモノーおよびジカルボン酸、塩酸、硫酸および硝酸を包含している。硝酸が特に好ましい酸である。とりわけ好ましい触媒はヘキサクロロ白金酸と硝酸との組合せを用いて担体を含浸することによって製造される触媒である。酸白金塩および付加的な酸の両方の存在下で含浸することによって触媒を製造する場合、付加的な酸は好ましくは酸白金塩の量よりも過剰の量で存在し、そして付加的な酸対酸白金塩のモル比は好ましくは2ないし3.0、より好ましくは5ないし2.5の範囲にある。本発明方法において使用される触媒を製造するための好ましい含浸方法は担体材料の細孔を実質的に丁度満たすのに十分な量で存在する白金塩溶液を担体と接触させる無孔容積含浸法である。含浸を遂行するに便利な方法は必要量の溶液を担体に吹付けることによる方法である。

【0018】含浸後、それで生じた触媒は好ましくは乾燥され、そしてその後、好ましくはカ焼される。乾燥およびカ焼の条件は前述の通りである。本発明方法においては、ナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有し、そしてフィッシャー・トロッシュ合成法によって製造された留分を少なくとも含む炭化水素を水素の存在下に昇温昇圧下において、前述のような触媒と接触させる。このプロセス中に起こる主要な反応は装入原料中の重質成分が水添分解されて所望のナフサを生成する反応である。さらに、装入原料中の炭化水素の若干の水添異性化も起こり得る。典型的には、ナフサを生成させるに必要な温度は175ないし400°C、好ましくは250ないし375°Cの範囲にある。典型的な水添分圧は10ないし2.5モル/バルの範囲にあり、そして好ましくは2.5ないし150モル/バルの範囲にある。炭化水素供給原料は0.1ないし5kg/リットル/h、好ましくは0.25ないし2kg/リットル/hの範囲の空間速度で供給することができる。水素は100ないし10000N1/リットル/h、好ましくは500ないし5000N1/リットル/hのガス時空間速度で供給することができる。水素対炭化水素装入原料の比は100ないし500N1/kg、そして好ましくは250ないし2500N1/kgに変化することができる。

【0019】本発明方法のための炭化水素装入原料は、一酸化炭素と水素からなる混合物を昇温昇圧下でフィッシャー・トロッシュ触媒と接触させるフィッシャー・トロッシュ合成によって製造される。フィッシャー・トロ

ブッシュ合成において使用される触媒は当該技術において周知である、このような合成において活性である触媒のいずれであってもよい。典型的には、触媒は触媒活性成分として、元素の周期律表の第VII B族および第VIII族から選ばれる1種または2種以上の金属を含んでいる。第VIII族から選ばれる元素を含む触媒が好ましく選択される。特に、鉄族元素、すなわち鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる1種または2種以上の金属を含む触媒が殊に好ましい。触媒活性成分としてコバルトを含む触媒が殊に適している。

【0020】触媒として活性な成分は1種または2種以上の促進剤または共触媒と共にフィッシャー・トロブッシュ触媒中に存在することができる。この促進剤は金属または金属酸化物のいずれかの形で存在することができる。好適な金属酸化物促進剤は周期律表の第IIA族、第III B族、第IVB族、第VB族または第VI B族、ランタニドおよび/またはアチニドから選ばれる金属の酸化物を包含している。好ましくは、触媒は周期律表の第IV B族の元素の供給源、特にチタンまたはジルコニウムを含んでいる。ジルコニウムを含む触媒がとりわけ好ましい。金属酸化物促進剤の代りに、またはそれに加えて、触媒は周期律表の第VII B族および/または第VIII族から選ばれる金属促進剤を含むことができる。好ましい金属促進剤は白金およびパラジウムを包含している。最も好適なフィッシャー・トロブッシュ触媒は触媒活性成分としてコバルトを、そして促進剤としてジルコニウムを含んでいる。

【0021】フィッシャー・トロブッシュ合成において使用される触媒は典型的にはまた、触媒活性成分および促進剤が存在するならばそれらが担持されている耐火性酸化物担体も含んでいる。この担体は好適な耐火性酸化物のいずれか、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアまたはそれらの混合物を含んでいてもよい。シリカおよび/またはアルミナは好ましい担体材料である。フィッシャー・トロブッシュ触媒は典型的には担体材料1.00重量部当り1ないし1.00重量部、好ましくは1.0ないし5.0重量部の範囲の量で触媒活性成分を含んでいる。促進剤は、それが存在する場合には、担体1.00重量部当り1ないし6.0重量部、好ましくは2ないし4.0重量部の量で存在する。本発明方法のための炭化水素装入原料のフィッシャー・トロブッシュ合成において使用される触媒は当該技術において公知の方法によって製造できる。

【0022】フィッシャー・トロブッシュ合成中、一酸化炭素と水素との混合物は昇温昇压下においてフィッシャー・トロブッシュ触媒と接触する。典型的には、反応は1.25ないし3.50°C、好ましくは1.75ないし2.50°Cの範囲の温度で遂行される。反応圧力は典型的には5ないし1.00バール、好ましくは1.2ないし5.0バールの範囲にある。装入原料混合物の水素/一酸化炭素比は典

型的には1.5よりも大きく、好ましくは1.75ないし2.25である。未転化の水素と一酸化炭素は反応生成物から分離させて、反応器入口に再循環させることができる。このような配置において、触媒と接触する混合物の水素/一酸化炭素比は装入原料混合物のそれよりもかなり小さくなることができ、例えば0.9ないし1.3の範囲、好ましくは約1.1となり得る。本発明方法の好ましい実施態様において、炭化水素供給原料はコバルト含有触媒が使用されたフィッシャー・トロブッシュ合成の生成物である。かなりの量のパラフィン系炭化水素を含む炭化水素生成物を製造する場合のフィッシャー・トロブッシュ合成においてコバルトが活性であることは当該技術において公知である。本発明方法はこのようなパラフィン系装入原料からナフサを製造する場合特に有利であることがわかった。

【0023】本発明方法に供給される炭化水素装入原料はナフサ留分の沸点範囲よりも高い沸点の留分を少なくとも含んでいる。所望ならば、フィッシャー・トロブッシュ合成の生成物は例えれば慣用の蒸留技術によって留分に分割することができ、そしてナフサの沸点範囲よりも高い沸点を有するそれらの留分は本発明方法に供給される炭化水素装入原料として使用される。この場合、実質的にすべての炭化水素供給原料はナフサの沸点よりも高い沸点を有する。その代りに、炭化水素装入原料は製造されるナフサの沸点範囲の上方の沸点よりも高い沸点の留分および低い沸点の留分の両方を含んでいてもよい。本発明はさきに以下の実施例によって説明する。

【0024】

【実施例】

実施例1

触媒の製造

以下の手順を用いて触媒を製造した。

非晶質シリカーアルミナ（グレース ダビソン（Grace Davison）から入手、細孔充積（H₂O）0.77ml/g、アルミナ1.3重量%（乾燥基準）；1834.9g）およびアルミナ（クリティオントン キャタリスト社（Criterion Catalyst Co.）から入手；554.8g）からなる混合物を磨碎混合機械の中に入れて、10分間磨碎混合した。酢酸（1.0重量%水溶液；200.0g）および水（2190.3g）を加え、その結果生成した混合物をさらに10分間磨碎混合した。その後、ポリアクリルアミド（スーパーフロック（Superfloc）A1839、2重量%水溶液；40.0g）を加えてからさらに10分間磨碎混合を続けた。最後に、高分子電解質（ナルコ（Nalco）、4重量%水溶液；80.0g）を加え、そしてその混合物を最後の5分間磨碎混合した。生成した混合物を、2.25"ボンネット（Bonnet）押出機を用いて円筒状ダイプレートを通して押出し、直径1.7mmの円柱状押出物を形成させた。生じ

た押出物を120℃の温度において2時間乾燥させてから、600℃の温度で2時間カ焼した。

【0025】ヘキサクロロ白金酸(H₂PtCl₆, 2.45重量%)およびよりも小さいpHを有する硝酸(7.66重量%)を含む水溶液を調製した。この水溶液を用いて、細孔含浸法(Pore Impregnation technique)を経て円柱状担体粒子を含浸させて、最終的に0.8重量%の白金を担体に詰め込んだ。ついで、このように含浸された担体粒子を500℃の温度で1時間カ焼して、最終的な触媒を生成させた。その結果生成した触媒は3.92m²/gの表面積および、水銀ボロシメーターで測定される0.59ml/gの細孔容積を有していた。

実施例2

a) フィッシャー・トロブッシュ合成

以下の方法により、フィッシャー・トロブッシュ合成を用いてワックスを製造した。

【0026】コバルト(1.8.3重量%、酸化コバルトとして存在)、ジルコニウム(8.5重量%、酸化ジルコニウムとして存在)およびシリカからなる触媒を固定床反応器の中に充填した。触媒を1.1の水素対一酸化炭素モル比を有する一酸化炭素と水素との混合物と接触させ、3.6バールの圧力および210ないし225℃の温度において1120ないし1130Nl/リットル/hのガス時間速度で装入した。重質のワックスが製造され、それから370+℃の沸点範囲を有する留分が分離された。

b) ナフサの製造

上記(a)のフィッシャー・トロブッシュ合成法において製造された重質ワックス370+℃留分の水素転化によってナフサを製造する実験において上記の実施例1で製造された触媒を使用した。使用された実験手順は次の通りであった。触媒の試料を固定床反応器の中に充填した。1000Nl/リットル/hの水素ガス時空間速度、1.25kg/リットル/hのワックス時重量空間速度および3.0バールの圧力において触媒を重質ワックスの370+℃留分および水素と接触させた。各実験における反応器の運転温度を320ないし340℃の範囲内で変えて、炭化水素装入原料の総合的な転化率を変化させた。ナフサ生成物の代表として、220℃よりも低い沸点範囲を有する反応器流出物の留分を分離せた。これらの実験における触媒に関する性能データを下記の表1に示す。

【0027】

【表1】

表 1

ナフサの製造

実験	転化率 ¹ (重量%)	選択率 ² (重量%)
1	51	59
2	60	60

1 370+℃炭化水素装入原料の転化率

2 転化された装入原料の220℃よりも低い沸点の炭化水素への選択率

フロントページの続き

(72)発明者 ヤコバス・テオドラス・ダーメン
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、パトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ジヤンーピエール・ギルソン
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、パトホイスウエヒ 3

(72)発明者 アン・ヘンデリク・クラジング
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、パトホイスウエヒ 3

(72)発明者 アレンド・ホエク
オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、パトホイスウエヒ 3